

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 526 782**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 82 08415**

(54) Procédé de préparation de chlorure de ruthénium et catalyseur obtenu à partir de ce chlorure.

(51) Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). C 01 G 35/00; B 01 D 11/04; B 01 J 21/08, 23/46;  
C 07 C 29/132, 31/18.

(22) Date de dépôt ..... 14 mai 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 46 du 18-11-1983.

(71) Déposant : COMPAGNIE DES METAUX PRECIEUX. — FR.

(72) Invention de : Guy Pannetier et Marcel Hoogewys.

(73) Titulaire :

(74) Mandataire : Louis Dupuy, Creusot-Loire,  
15, rue Pasquier, 75008 Paris.

La présente invention concerne un procédé de préparation de chlorure de ruthénium, et à partir de celui-ci d'un catalyseur destiné à l'hydrogénation catalytique hétérogène des sucres.

L'invention trouve une application dans la préparation industrielle d'alcools tels que le sorbitol, le mannitol ou le xyléol par hydrogénation de glucose, manose ou xylose ; de tels alcools et en particulier le sorbitol sont utilisés en pâtisserie ou en pharmacie.

On connaît le rôle catalytique actif du ruthénium dans ces réactions d'hydrogénation, le support du catalyseur étant jusqu'à présent de préférence des argiles. Mais il apparaît que le rendement catalytique, par exemple la quantité de sorbitol obtenue pour une quantité donnée de glucose, dépend beaucoup du procédé utilisé pour associer le ruthénium au support, et surtout du procédé utilisé pour préparer le précurseur de ce ruthénium, c'est-à-dire le produit dont on imprègne le support pour aboutir à la formation sur celui-ci de dépôts de ruthénium sous forme de particules métalliques extrêmement divisées.

On connaît aussi l'utilisation du chlorure de ruthénium  $\text{RuCl}_3$  comme précurseur du ruthénium métallique sur le support. Pour le préparer on fait d'abord passer le ruthénium en solution en le mélangeant intimement avec du chlorure de sodium et en portant le tout à 600-650°C dans un courant de chlore provenant de la décomposition de tétrachlorure de carbone. On obtient ainsi, comme signalé par Delépine en 1956, un produit solide de formule  $\text{Na}_2\text{RuCl}_6$ . Pour arriver au chlorure de ruthénium on connaît le procédé décrit dans un article de G. PANNETIER et C. POTVIN (Journal of the Less Common Metals, n° 24 de 1971, pages 337 et 338) ; selon ce procédé le sel  $\text{Na}_2\text{RuCl}_6$  est mis en solution hydroalcoolique et légèrement chlorhydrique que l'on fait passer sur une résine cationique. Le chlorure de ruthénium ainsi obtenu conduit déjà à un catalyseur plus actif que celui préparé à partir de chlorure de ruthénium industriel désodé à 40 % de métal.

La présente invention permet la production de chlorure de ruthénium et la préparation d'un catalyseur qui conduit à des réactions d'hydrogénation encore plus complètes et surtout plus rapides.

L'invention concerne donc d'abord un procédé de préparation de chlorure de ruthénium à partir d'un sel  $\text{Na}_2\text{RuCl}_6$  obtenu selon la méthode décrite par Delépine.

Selon l'invention on procède à une dissolution fractionnée du sel  $\text{Na}_2\text{RuCl}_6$  par de l'alcool absolu, pour recueillir une solution alcoolique de chlorure de ruthénium, après élimination par filtration du chlorure de sodium resté en suspension, le chlorure de ruthénium étant finalement obtenu  
5 par évaporation du solvant.

L'invention concerne aussi le catalyseur d'hydrogénation des sucres constitué par un support imprégné d'une solution aqueuse du chlorure de ruthénium obtenu comme ci-dessus, le support imprégné étant ensuite séché et réduit. Le support sera de préférence de la silice.

10 L'invention sera mieux comprise par la description plus complète de la préparation d'un catalyseur selon l'invention, et par des exemples comparés d'hydrogénation de sucres au moyen de différents catalyseurs.

On partira d'un sel de sodium  $\text{Na}_2\text{RuCl}_6$ , obtenu de façon connue comme indiqué plus haut par la méthode Delépine, c'est-à-dire en traitant  
15 par du chlore actif un mélange de poudre de ruthénium et de chlorure de sodium. On placera par exemple dans une nacelle en quartz un mélange homogène de 30 g de Ru en poudre et de 45 g de NaCl. La nacelle est placée dans un tube de quartz légèrement incliné et chauffé à 600-650°C. On fait tomber du tétrachlorure de carbone sur la paroi interne du tube de quartz  
20 à la cadence de deux gouttes par seconde, et le chlore issu de sa décomposition agit sur le mélange de la nacelle. Après 90 à 100 minutes on remplace le chlore par un courant d'azote et on laisse refroidir.

De façon nouvelle et conforme à l'invention, le gâteau ainsi obtenu est alors fragmenté puis introduit par moitié dans la cartouche d'un  
25 Soxhlet de 125 cm<sup>3</sup>.

L'appareil connu sous le nom de Soxhlet est un appareil de dissolution fractionnée comportant un ballon de chauffage et vaporisation du solvant, un dispositif de condensation des vapeurs de solvant, une cartouche filtrante recevant le solvant condensé et dont la solution extractive  
30 est périodiquement éliminée par siphonage pour retomber dans le ballon.

Le ballon de 500 cm<sup>3</sup> est rempli aux trois quarts d'alcool absolu, et on laisse l'extraction s'effectuer pendant 12 heures environ à raison d'une rotation de 125 cm<sup>3</sup> toutes les huit minutes jusqu'à ce que l'éluat sorte incolore. Le contenu du ballon est alors une solution alcoolique de  
35 chlorure de ruthénium laissant en suspension le chlorure de sodium.

Les 7 à 800 cm<sup>3</sup> d'extraits recueillis dans les ballons des deux Soxhlet sont filtrés après décantation d'au moins 24 h ; le résidu solide de chlorure de sodium est joint à celui des cartouches. La phase alcoolique

que, qui se présente sous une couleur vert bouteille foncé, est évaporée en cristalliseur jusqu'à obtention d'une phase pâteuse. Après une nouvelle addition d'alcool, et nouveau décantage on procède à une nouvelle filtration qui sépare encore un peu de chlorure de sodium souillé de chlorure de ruthénium. Enfin la phase liquide est évaporée soigneusement jusqu'à consistance sirupeuse, puis on poursuit l'évaporation très lentement. Il reste une laque, d'abord brillante, puis qui se fragmente, se fissure et tombe en poudre. Le produit ainsi obtenu titre environ 43 % en poids de ruthénium sous forme de chlorure de ruthénium et ne comporte pas de produits organiques ; il constitue un excellent précurseur pour la préparation d'un catalyseur d'hydrogénation.

Le support du catalyseur pourra être un support usuel comme de la silice, de l'alumine, des silico-aluminates naturels ou synthétiques, des charbons activés, des carbonates ou sulfates d'alcalino-terreux, ou des oxydes métalliques de titane, de zirconium, de zinc, de thorium, etc... Les meilleurs résultats seront cependant obtenus avec de la silice.

Pour préparer le catalyseur on réalisera d'abord une solution aqueuse de la poudre de chlorure de ruthénium obtenue comme ci-dessus, en versant environ 10 g de poudre dans un litre d'eau distillée. Après agitation on verse dans cette solution de la silice, par exemple la silice vendue sous la marque commerciale "AEROSIL 200" ou "AEROSIL 380". On continue l'agitation pendant 1 h à froid, puis on chauffe entre 70 et 80°C pendant 1 h. La solution passe de la couleur verte au gris. On sépare ensuite la silice imprégnée, par filtration ou centrifugation, puis on sèche à 100°C. On réduit enfin dans l'hydrogène pour obtenir le catalyseur final.

On observe qu'à titre égal en métal le ruthénium supporté par la silice et obtenu à partir de chlorure de ruthénium préparé selon l'invention par dissolution alcoolique présente une activité pratiquement double de celle du ruthénium obtenu à partir de chlorure de ruthénium préparé selon les procédés antérieurs et particulièrement selon le procédé utilisant une résine cationique.

Ceci a pu être vérifié par des essais comparatifs, tous réalisés dans les mêmes conditions suivantes, d'une part avec un catalyseur (A) obtenu selon les procédés antérieurs et d'autre part avec un catalyseur (B) obtenu selon la présente invention par dissolution alcoolique.

Dans chaque cas on a préparé 20 cm<sup>3</sup> de solution à 33 % de glucose en dissolvant 10 g de glucose dans 20 cm<sup>3</sup> d'eau, et on a ajouté 1 g de catalyseur contenant 17 mg de ruthénium. Le récipient contenant la solution

est ensuite introduit dans un autoclave haute pression de 50 cm<sup>3</sup> alimenté en hydrogène. Après plusieurs purges on applique dans l'autoclave une pression d'hydrogène de 50 bars. Après 30 minutes de chauffage la température atteint 130°C et sera maintenue constante pendant toute l'opération. La pression d'hydrogène est alors réglée à 80 bars et l'agitation est mise en marche, ce qui correspond au démarrage de l'hydrogénation. La progression de la réaction d'hydrogénation est suivie par la consommation d'hydrogène, c'est-à-dire par la chute de pression ; la fin de la réaction, qui correspond à la stabilisation de la pression d'hydrogène à environ 58 bars, permet de déterminer la durée de l'hydrogénation. Le catalyseur est alors séparé par filtration, et la solution est analysée par chromatographie liquide sous pression pour déterminer le taux du rendement de conversion du glucose en sorbitol.

On a alors pu noter les résultats suivants qui traduisent tous un rendement de l'ordre de 99 % en sorbitol.

1. Avec du charbon actif comme support du catalyseur, l'hydrogénation a été réalisée en 80 minutes avec le catalyseur A et en 60 minutes seulement avec le catalyseur B.

2. Avec de l'oxyde de titane comme support, ces temps ont été respectivement de 80 minutes pour le catalyseur A et 50 minutes pour le catalyseur B.

3. Avec comme support de la silice "AEROSIL 200", les temps ont été de 65 minutes pour A et 30 minutes pour B, le rendement en sorbitol s'avérant même supérieur avec le catalyseur B.

On pourra donc remarquer l'intérêt du catalyseur réalisé selon l'invention avec un support en silice.

Des essais analogues, réalisés avec un catalyseur B à support en silice ont permis l'hydrogénation en 30 minutes de mannose en manitol, et en 20 minutes l'hydrogénation de xylose en sylitol.

Le catalyseur récupéré a pu être réutilisé pour sept autres hydrogénations successives sans que l'on observe une baisse d'activité par augmentation du temps de réaction, ou une baisse de sélectivité par baisse de pureté du sorbitol obtenu.

REVENDEICATIONS

- 1.- Procédé de préparation de chlorure de ruthénium,  
à partir d'un sel  $\text{Na}_2\text{RuCl}_6$  obtenu lui-même par action, à 600-650°C sur  
un mélange de poudre de ruthénium et de chlorure de sodium, du chlore pro-  
5 venant de la décomposition à chaud de tétrachlorure de carbone,  
caractérisé par le fait qu'on procède à une dissolution fractionnée du sel  
 $\text{Na}_2\text{RuCl}_6$  par de l'alcool absolu, pour recueillir une solution alcoolique  
de chlorure de ruthénium, après élimination par filtration du chlorure de  
sodium resté en suspension, le chlorure de ruthénium étant finalement ob-  
10 tenu par évaporation du solvant.
- 2.- Catalyseur destiné à l'hydrogénation catalytique hétérogène  
des sucres en alcools,  
caractérisé par le fait qu'il est constitué par un support imprégné d'une  
solution aqueuse du chlorure de ruthénium obtenu selon revendication 1,  
15 puis séché et réduit.
- 3.- Catalyseur selon revendication 2,  
caractérisé par le fait que le support est de la silice.